

54) PREPARATION OF COKE FOR IRON MANUFACTURING

- (11) 57-162778 (A) (43) 6.10.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-46944 (22) 30.3.1981
 (71) MITSUBISHI KASEI KOGYO K.K. (72) TAKEHIKO ISHIHARA(2)
 (51) Int. Cl. C10B57 04

PURPOSE: To obtain the titled coke of uniform quality, in which the mixing ratio of the raw material coal can be easily determined, and having a high strength after the hot reaction, by calcining a mixed coal obtained by mixing many kinds of coal to give specific values of cold coke strength and strength index after the hot reaction.

CONSTITUTION: A mixed coal obtained by mixing many kinds of coal is calcined to prepare a coke for iron manufacture. In the process, many kinds of coal are mixed to give a $\geq 92\%$ cold strength (DI_{500}) and a $\geq 40\%$ strength index (RS) after the hot reaction expressed by formulas I ~ VII. RS is the strength index after the hot reaction ($\%$) of the mixed coal; RS_H is strength after the hot reaction ($\%$) of coal (high R_o coal) having a reflectance ≥ 1.1 in the mixed coal; ΔRS is the variation range of RS ($\%$) obtd. by mixing a coal (low R_o coal) having a reflectance < 1.1 with a high R_o coal; R_{oH} is the average reflectance of the high R_o coal; F_{IH} is the average Giesler fluidity of the high R_o coal; TI_H is the average content of inert substance ($\%$) in the high R_o coal; R_o is the average reflectance of the mixed coal; FI is average Giesler fluidity of the mixed coal; TI is the average content ($\%$) of the inert substance in the mixed coal; A, B and a ~ d are constants.

$$RS = RS_H - \Delta RS \quad I$$

$$RS_H = A (\bar{R}_{oH}) + B \quad II$$

$$\Delta RS = a (\Delta \bar{R}_o) + b (\Delta FI) + c (\Delta TI) + d \quad III$$

$$\Delta \bar{R}_o = \bar{R}_{oH} - \bar{R}_o \quad IV$$

$$\Delta FI = FI_H - FI \quad V$$

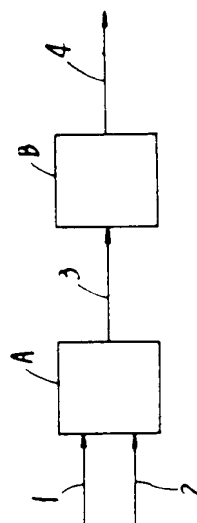
$$\Delta TI = TI_H - TI \quad VI$$

54) PREPARATION OF ARTIFICIAL BINDER

- (11) 57-162780 (A) (43) 6.10.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-48877 (22) 31.3.1981
 (71) JIYUUSHITSUYU TAISAKU GIJUTSU KENKIYUU KUMIAI
 (72) KUNPEI OZAKI(3)
 (51) Int. Cl. C10C3 00, C10B57 06

PURPOSE: To obtain an artificial binder, capable of moderating the desulfurization and thermal reforming reaction in heavy oil and reducing the reaction time, by oxidizing a petroleum heavy oil, e.g. asphalt prepared by the solvent deasphalting, with an oxidizing agent, and reforming the resultant oxidation product thermally under specified conditions.

CONSTITUTION: A petroleum heavy oil 1, e.g. asphalt prepared by the solvent deasphalting, and an oxidizing agent 2, e.g. hydrogen peroxide, oxygen, air or ozone, are introduced into an oxidizing apparatus (A) and oxidized to convert sulfur contained in the heavy oil into sulfone or sulfoxide. The resultant oxidized heavy oil 3 is then introduced into a thermal reforming apparatus (B) and thermally reformed under reaction conditions of $350 \sim 420^\circ\text{C}$ for $0.5 \sim 8\text{hr}$. The sulfur of reduced bonding power by the reaction is decomposed and separated as hydrogen sulfide to exhibit the thermal reforming and the desulfurizing effect and give the aimed artificial binder 4.



54) PREPARATION OF GAS RICH IN METHANE

- (11) 57-162784 (A) (43) 6.10.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-46472 (22) 31.3.1981
 (71) HITACHI SEISAKUSHO K.K. (72) HIROSHI KAWAGOE(4)
 (51) Int. Cl. C10K3 04

PURPOSE: To obtain a gas rich in methane under low temperature conditions, by adding gaseous carbon dioxide and steam to coke oven gas, bringing the mixed gas into contact with a steam reforming catalyst, and reacting the carbon with hydrogen in the mixed gas.

CONSTITUTION: Gaseous carbon dioxide and steam in amounts enough to supply to carbon necessary for the methanation reaction of the hydrogen gas with the carbon contained in the coke oven gas are added to the coke oven gas, and the resultant mixed gas is brought into contact with a steam reforming catalyst to react the carbon content with hydrogen in the coke oven gas and give the aimed gas rich in methane.

EFFECT: Excess coke oven gas discharged from coke ovens of iron-manufacturing companies and CO_2 formed as a by-product in ammonia plants and SNG plants are utilized as substitute raw materials for hydrocarbons to give the gas rich in methane by the combination of the hydrodesulfurization and steam reforming steps.

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57—162778

⑬ Int. Cl.³
C 10 B 57/04

識別記号

庁内整理番号
8018—4H

⑭ 公開 昭和57年(1982)10月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 製鉄用コークスの製造法

⑯ 特 願 昭56—46944

⑰ 出 願 昭56(1981)3月30日

⑱ 発 明 者 石原武彦
北九州市八幡西区日吉台二丁目
3番26号

⑲ 発 明 者 吉野良雄
北九州市八幡西区藤田町一丁目

7番4号

⑳ 発 明 者 土橋幸二
北九州市八幡西区幸神一丁目8
番317—31号

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

製鉄用コークスの製造法

2 特許請求の範囲

- (1) 多種類の原料炭を配合して得られる配合炭を焼成して製鉄用コークスを製造する方法において、冷間強度 (DIP₀) が 7.2 % 以上で且下記式で表わされる熱間反応後強度指数 (RS) が 4.0 % 以上となるように配合を行うことを特徴とする製鉄用コークスの製造法。

$$RS = RS_0 - \Delta RS \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$RS_0 = A(R_0) + B \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta RS = a(\Delta R_0) + b(\Delta FI) + c(\Delta TI) + d \quad \dots\dots (3)$$

(但し、式中、

$$\Delta R_0 = R_0 - \bar{R}_0$$

$$\Delta FI = FI - \bar{FI}$$

$$\Delta TI = TI - \bar{TI}$$

RS : 配合炭の熱間反応後強度指数 (%)

RS₀ : 配合炭中の反射率 1/1 以上の石炭
(以下高 R₀ 炭と記す) の熱間反応

後強度 (%)

ΔRS : 高 R₀ 炭に反射率 1/1 未満の石炭
(以下低 R₀ 炭と記す) を配合した
場合の熱間反応後強度の変動値 (%)

R₀ : 配合炭中の高 R₀ 炭の平均反射率
FI : ' ' ' の平均ギーセラ
ー流動度 (log DDPM)

TI : ' ' ' の平均イナー
ト量 (vol.%)

R₀ : 配合炭の平均反射率
FI : ' ' ' の平均ギーセラ
ー流動度 (log DDPM)

TI : ' ' ' の平均イナー
ト量 (vol.%)

A, B, a, b, c, d : 原料炭の焼成条件によつて決
まる定数

をそれぞれ表わす。)

3 発明の詳細を説明

本発明は、熱間反応後強度の大きいコークス製造用配合炭の調整方法に関するものである。従来、高炉用コークスの品質として冷間強度

(ドラム強度)が重要視され、該強度が所定値となるよう原料炭の配合管理が行われていた。ところが、近年高炉の大増化に伴って高炉用コークスの品質として、いわゆる「熱間反応後強度」が重要視されるようになった。この「熱間反応後強度」(以下単に反応後強度と称する)は、配合炭の焼成、得られたコークスの 00_2 との反応を含む一連のテストの実測値として得られるが、多量の実測によつて配合を決定するのは極めて繁雑なので、種々の推測法が提案されている。例えば、予じめ各単炭炭をコークス化し、その反応後強度を測定しておいて、配合割合に応じた加重平均により求める方法(特開昭57-44301)。あるいは、各単炭炭の組成分析からのイナート量、ビトリニット反射率、及び炭分量と炭分の増基率を乗じた指数の3つのパラメータから推定する方法(特開昭57-134702)がある。

しかし、前者の方法は、後記比較例に示すように、炭種によつては加減性が成立しない場合

があり、また同一銘柄であってもロットが異なるると反応後強度が異なるので、測定を個数に行なわなければならないという欠点がある。また後者の方法も、炭種によつては実測値とかなり異なる値となる場合があり、実用的とはいえない。

そこで、本発明者等は、このような欠点のない反応後強度の推定方法を検討するため、先づ冷間強度の管理に通常用いられている原料単炭炭の性状[反射率、ゲーセラースト強度(\log DDPM)、イナート量(vol.%)と、該単炭炭を焼成して得られるコークスの反応後強度との関係を検討した。

反応後強度の測定条件は次の通りであり、反応後強度はコークスをこの条件によりガス化する小型反応試験法により一定時間反応させた後に取り出し、直ぐでI型ドラム試験を行つたとき粉化しない量を重量%として表した数値を意味する。

[反応後強度測定条件]

試料粒度 ; $20 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$

試料重量 ; 300g/個

ガス組成 ; 00_2 (100%)

ガス流量 ; 5 L/分

反応温度 ; $1,100^\circ\text{C}$

反応時間 ; 120分

強度 ; I型ドラムで600回転後(30 rpm \times 30分)の10mm面上のwt %

その結果、単炭炭の上記諸性状と反応後強度との間には或る対応関係があり、しかもこの関係は単炭炭の反射率が1.1付近を境にして異なる傾向を示すことがわかった。

すなわち、反射率と反応後強度との関係は、反射率が1.1未満の石炭(以下低 R_o 炭という)では反射率の増加と共に反応後強度は直線的に増加するが、反射率が1.1以上の石炭(以下高 R_o 炭という)では直線性が成立しなくなる。

ゲーセラースト強度と反応後強度との関係は、

高 R_o 炭ではゲーセラースト強度の数値には関係なく、反応後強度の数値は高水準でかつほぼ一定であるが、低 R_o 炭ではゲーセラースト強度の数値の大小に大きく影響され、該数値が増加すると反応後強度も増加する。

イナート量と反応後強度との関係は、高 R_o 炭の場合はゲーセラースト強度の場合と同様、イナート量の数値には関係なく反応後強度の数値は高水準でかつほぼ一定であるが、低 R_o 炭ではゲーセラースト強度の場合とは逆にイナート量の数値が増加すると反応後強度の数値は低下する。つまり、反応後強度に就しては、高 R_o 炭と低 R_o 炭とでは反射率依存性及びゲーセラースト強度、イナート量の影響が異なることが判つた。

次に、これらの知見に基づき、種々の高 R_o 炭及び低 R_o 炭を配合した配合炭について更に検討を行ない、コークスの製造条件が一定の場合には、配合炭の反応後強度は配合炭中の高 R_o 炭の反応後強度(3(高 R_o 炭単炭の反応後

配合率)に对应し、かつその寄与が大きくそれによつて配合炭の反応後強度のレベルが決定されること、及び高 \bar{R}_0 炭だけよりなる配合炭の反応後強度は高 \bar{R}_0 炭の平均反射率 \bar{R}_0 (高 \bar{R}_0 炭単味の反射率 \times 配合率)より算出した計算値と良好な相関があることを見出し、この知見に基づき本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨は、多種類の原料炭を配合して得られる配合炭を焼成して製鉄用コークスを製造する方法において、冷間強度(DI_{10}^{20})が $\geq 2\%$ 以上で且つ、下記式で表わされる熱間反応後強度指数(RB)が $\geq 0\%$ 以上となるように配合を行うことを特徴とする製鉄用コークスの製造法に在する。

$$RB = RB_{\Sigma} - \Delta RB \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$RB_{\Sigma} = A(\bar{R}_{0\Sigma}) \pm B \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta RB = a(\Delta \bar{R}_0) + b(\Delta FI) + c(\Delta TI) + d \quad \dots\dots (3)$$

(但し、式中

$$\Delta \bar{R}_0 = \bar{R}_{0\Sigma} - \bar{R}_0$$

$$\Delta FI = FI_{\Sigma} - FI$$

以下本発明を詳細に説明するに、本発明に用いられる原料炭は通常製鉄用コークスの製造に用いられている非粘結炭、微粘結炭、弱粘結炭、強粘結炭の多種類のものが用いられる。これら石炭は各単味炭毎に $JIS\ M-18/4$ の方法に従つて反射率とイナート量を測定し、 $JIS\ M-18/4$ の方法に従つてゲーセラール流動度を測定する。

次に前述の一般式(1)~(3)を用いて配合割合を決定するが、式中の各定数は、石炭の焼成条件(焼成炉の形式、焼成温度、焼成時間)によつて異なるので、予じめ実験的に求めておかなければならない。

定数 A, B は、配合すべき単味炭のうち反射率の異なる少なくとも2種の高 \bar{R}_0 炭を、予定されている工業的焼成条件と同一又は対応する条件下で各々焼成して反応後強度 RB_{Σ} を測定し、横軸に反射率、縦軸に反応後強度をとつたグラフ上の勾配及び截片として求める。高 \bar{R}_0 炭は2種以上配合して供してもよく、その場合は各

$$\Delta TI = TI_{\Sigma} - TI$$

RB : 配合炭の熱間反応後強度指数(%)

RB_{Σ} : 配合炭中の反射率 $\geq 10\%$ 以上の石炭(以下高 \bar{R}_0 炭と記す)の熱間反応後強度(%)

ΔRB : 高 \bar{R}_0 炭に反射率 $\geq 10\%$ 未満の石炭(以下低 \bar{R}_0 炭と記す)を配合した場合の熱間反応後強度の変動幅(%)

$\bar{R}_{0\Sigma}$: 配合炭中の高 \bar{R}_0 炭の平均反射率

FI_{Σ} : , , の平均ゲーセラール流動度(log DDPM)

TI_{Σ} : , , の平均イナート量(vol.%)

\bar{R}_0 : 配合炭の平均反射率

FI : , の平均ゲーセラール流動度(log DDPM)

TI : , の平均イナート量(vol.%)

A, B, a, b, c, d : 原料炭の焼成条件によつて決まる定数に等する。

をそれぞれ表わす。]

高 \bar{R}_0 炭の反射率から配合割合に応じた加重平均反射率 $\bar{R}_{0\Sigma}$ を計算してこれを横軸とする。

定数 a, b, c, d の決定は、先づ配合すべき単味炭の全てを、冷間強度の下限を満足するよう任意の割合で配合し、予定されている工業的焼成条件と同一又は対応する条件下で焼成し、反応後強度 RB を測定する。一方この配合のうち高 \bar{R}_0 炭部分のみについて同様に焼成を行つて反応後強度 RB_{Σ} を測定し、この RB_{Σ} の測定値と RB の測定値との差 ΔRB を求める。次に各単味炭の反射率から単味炭の配合割合に応じた加重平均 \bar{R}_0 より、配合炭の反射率 \bar{R}_0 及び $\bar{R}_{0\Sigma}$ を計算し、その差 $\bar{R}_{0\Sigma} - \bar{R}_0 = \Delta \bar{R}_0$ を求める。

同様に、各単味炭のゲーセラール流動度及びイナート量から単味炭の配合割合に応じた加重平均 FI より、配合炭の平均ゲーセラール流動度 FI_{Σ} 、平均イナート量 TI_{Σ} 、及び配合炭中の高 \bar{R}_0 炭の平均ゲーセラール流動度 FI 、平均イナート量 TI を計算し、さらに両者の差 $FI_{\Sigma} - FI = \Delta FI$ 及び $TI_{\Sigma} - TI = \Delta TI$ を求める。このようにし

て配合割合をいし石炭の種類は異なる少なくとも4種の配合炭につき、 ΔR_0 、 ΔR_1 、 ΔR_2 、及び ΔR_3 を求め、これらを(3)式に入れることにより R_{00} が決定される。

なお、一定の工業的條件で得られたコータスについて反応後強度の測定データが多数ある場合は、これらの数値を一般式(1)~(3)に入れ、(3)式を解くことにより、各定数を求めることができる。

このようにして各係数が決まれば、次はこの一般式を用いて配合炭の配合割合を決定すればよいが、配合割合を決める必要が生じるのは通常次の2つの場合であるので、以下それぞれの場合について説明する。すなわち、製鉄用コータスの製造においては、通常コータスの冷間強度 R_{I0} ($R_{I0} = R_0 / \text{冷間強度}$) が 70% 以上となるよう多量の原料炭が配合されているが、この配合炭から得られるコータスの反応後強度を高めることなく原料単炭の純度を高める場合と、反応後強度を高めるために原料単炭の

純度を又は配合割合を変える場合とがある。

最初に前者の場合について説明するが、この場合、変える単炭炭が低 R_0 炭であるか高 R_0 炭であるかによつて異なるので、低 R_0 炭の場合から説明する。先づ、配合すべき各高 R_0 炭の反射率から配合割合に応じた加重平均により配合炭中の高 R_0 炭の平均反射率 R_{00} を計算し、得られた数値を(2)式に入れ R_{00} を求める。得られた R_{00} の数値と、配合炭の反応後強度 R_0 の目標値とを(1)式に入れ ΔR_0 を求める。次いで配合炭中の各単炭炭の反射率、ゲーセラール強度、イナータ量の数値を用いて計算する(3)式の右辺が、上述の方法で計算された ΔR_0 の数値と等しくなるように新純度の低 R_0 炭の一応の配合割合を計算により求める。

高 R_0 炭の純度を高める場合は、(2)式の R_{00} が純度変更前の値と等しくなるよう、すなわち R_{00} の値が同じになるように新純度の高 R_0 炭の一応の配合割合を計算により求める。

しかし、低 R_0 炭及び高 R_0 炭の何れの純

度を高める場合も、一つの単炭炭の配合割合を変えると他の単炭炭の配合割合も全て変ることとなるので、前述のようにして一応の配合割合が決まると、更に一般式(1)~(3)を用いて変更前の単炭炭と変更後の単炭炭との性状(反射率、ゲーセラール強度、イナータ量)の差を補うよう、少なくとも1つの他の単炭炭の配合割合を計算により求める。

次に反応後強度を変更するために、原料単炭炭の純度又は配合割合を変える場合について説明する。配合炭の反応後強度のレベルは高 R_0 炭の配合割合によつて大略決まるので、先づ(2)式を用いて、(3)式の右辺の値が、変更前の R_{00} の数値に増加又は減少すべき R_{00} の数値を加算又は減算した数値と等しくなるように、高 R_0 炭の配合割合を決める。次にこの配合割合に基づく配合炭の反応後強度の変動幅 ΔR_0 を(3)式を用いて計算し、更に(1)式の左辺が目標とする反応後強度 R_0 となるよう、(1)~(3)式を用いて各単炭炭の純度を配合割合を計算し決定する。

以上詳述したように、本発明はコータスの冷間強度の管理上従来から測定されている各原料単炭炭の反射率、ゲーセラール強度、イナータ量の数値を用いて、後記実施例に示すように強度よくコータスの反応後強度を推定することができるので、各種原料炭の純度変更に伴う配合割合の決定が容易である。また、乾燥後の製品コータスの反応後強度を、原料炭の配合時点で管理でき、しかも任意の反応強度の製品コータスを長期間にわたり安定して製造できるので、製鉄用コータス製造用の配合炭調整方法として極めて有用である。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例における石炭の組成条件は下記の通りであり、この条件における一般式中の定数は、 $A = 64.2$ 、 $B = 7.1$ 、 $C = 133.1$ 、 $D = 2.5$ 、 $E = -0.3$ 、 $F = -0.3$ であつた。

〔石炭の焼成条件〕

石炭の粒度	約 75% (- 3mm)
石炭の水分	7 wt%
焼成炉	缶焼用電気炉
投入炭量	1.5kg
投入筒密度	0.8 kg/l
乾留温度	700℃
乾留時間	2時間

実施例

第1表に示す各種の原料炭を、コータスの冷間強度 (DI₁₀) が 75% 以上となる範囲内で配合割合を変え A, B, C, D の4種類配合した。この4種類の配合炭のそれぞれについて、前述の一般式 (1) ~ (3) を用いて反応後強度を計算した。得られた結果及び配合割合を第2表に示す。

一方、4種類の配合炭のそれぞれについて、前述の焼成条件で焼成し、得られたコータスの反応後強度を前述の測定条件で測定した。得られた結果を第2表に示す。

さらに比較のために、第1表に示す各種原料

炭を実施例と同じ方法で焼成した後反応後強度を測定し、得られた各単味炭の反応後強度から、4種類の配合炭について配合割合に応じて加重平均した反応後強度を計算した。得られた結果を第2表に併記する。

第2表から明らかなように、本発明の一般式を用いて計算した反応後強度の値は、単味炭の反応後強度から加重平均により計算した値に比し、実測値に極めて近い値である。

第1表

原料炭	銘柄	反 射 率	ギヤード強度 (10g DDPM)	イナート量 (vol. %)	反応後強度 (%)
高Ro炭	a	1.37	1.74	25.2	72.5
	b	1.43	0.95	39.4	72.6
	c	1.35	2.44	50.8	61.3
	d	1.15	1.88	34.4	56.6
	e	1.12	2.75	29.9	67.6
低Ro炭	f	0.99	1.76	30.4	30.9
	g	0.93	4.45	12.3	30.0
	h	0.75	2.18	16.3	36.6
	i	0.75	3.27	4.9	49.4
	j	0.74	4.78	5.4	27.3

第 2 表

配合炭	原 料 炭 (wt%)										反 応 後 強 度 (%)					冷間強度
	高 灰 炭					低 灰 炭					* 実測値	本 発 明		比 較 例		
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j		計算値	*との差	計算値	*との差	DI ₁₀ ²⁰
A	24	3	12	12	9	12	-	20	8	-	47.4	48.9	+1.5	34.8	+7.4	92.4
B	24	3	12	12	9	12	-	14	-	14	51.1	49.4	-1.5	32.5	+1.4	92.5
C	3	13	3	12	27	12	16	12	-	-	34.8	34.3	-0.3	36.0	+1.2	92.2
D	24	3	12	12	9	12	8	8	-	12	50.0	51.9	+1.9	33.7	+3.7	92.6